



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6 :

F25J 1/02, 3/06

A1

(11) Numéro de publication internationale:

WO 96/11370

(43) Date de publication internationale:

18 avril 1996 (18.04.96)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01281

(22) Date de dépôt international: 3 octobre 1995 (03.10.95)

(30) Données relatives à la priorité:  
94/12046 5 octobre 1994 (05.10.94) FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE [FR/FR]; Dépt. Brevets, 4, avenue de Bois-Préau, F-92500 Rueil-Malmaison (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PREVOST, Isabelle [FR/FR]; 3, impasse de la Gare, F-78700 Conflans-Sainte-Honorine (FR). ROJEY, Alexandre [FR/FR]; 52, rue Alexandre-Dumas, F-92500 Rueil-Malmaison (FR).

(74) Représentant commun: INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE; Dépt. Brevets, 4, avenue de Bois-Préau, F-92500 Rueil-Malmaison (FR).

(81) Etats désignés: AU, CA, JP, NO, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: METHOD AND PLANT FOR LIQUEFYING NATURAL GAS

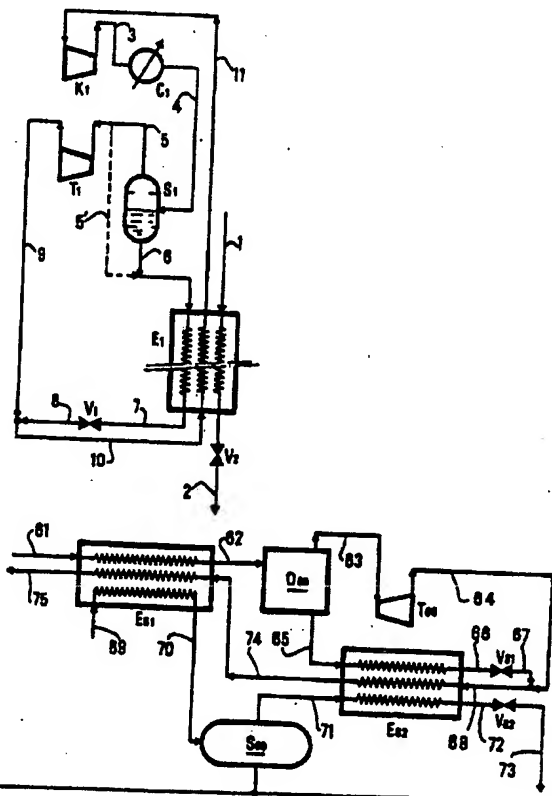
(54) Titre: PROCEDE ET INSTALLATION DE LIQUEFACTION DU GAZ NATUREL

## (57) Abstract

A method for liquefying pressurised natural gas including at least one refrigeration cycle using a coolant mixture, and comprising at least the following steps: (a) said coolant mixture is at least partially condensed by compression (K1) and cooling (C1), e.g. by means of an external cooling fluid, to give at least one vapour fraction (5) and a liquid fraction (6); (b) each of the vapour and liquid fractions is at least partially decompressed (T1, V1) separately to form a light fluid (M1) mainly consisting of a vapour phase, and a heavy fluid (M2) mainly consisting of a liquid phase; (c) the fluids (M1, M2) are at least partially mixed together to form a low-temperature mixture (10); and (d) the pressurised natural gas (1) is liquefied and sub-cooled by means of a heat exchange with the low-temperature mixture from step (c).

## (57) Abrégé

On liquéfie un gaz naturel sous pression comprenant au moins un cycle de réfrigération à l'aide d'un mélange de fluides réfrigérants en procédant au moins aux étapes suivantes: a) on condense au moins en partie ledit mélange réfrigérant en le comprimant (K1) et en le refroidissant (C1), par exemple, à l'aide d'un fluide externe de refroidissement, pour obtenir au moins une fraction vapeur (5) et une fraction liquide (6), b) on détend séparément (T1, V1) au moins en partie chacune des fractions vapeur et liquide pour obtenir un fluide léger M1 composé en majorité d'une phase vapeur et un fluide lourd M2 composé en majorité d'une phase liquide, c) on mélange au moins en partie les fluides M1 et M2 pour obtenir un mélange (10) à basse température, et d) on liquéfie et on sous-refroidit le gaz naturel sous pression (1) par échange thermique avec le mélange à basse température obtenu au cours de l'étape c).



# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brsil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

## PROCEDE ET INSTALLATION DE LIQUEFACTION DU GAZ NATUREL

La liquéfaction du gaz naturel est une opération industrielle importante qui permet de transporter le gaz naturel sur de longues distances par méthanier, ou de le stocker sous forme liquide.

Les procédés utilisés actuellement réalisent l'opération de liquéfaction d'un "gaz naturel" en faisant passer ce gaz naturel à travers des échangeurs et en le réfrigérant au moyen d'un cycle frigorifique externe. Ainsi, les brevets US-3.735.600 et US-3.433.026 décrivent des procédés de liquéfaction au cours desquels le gaz est envoyé à travers un ou plusieurs échangeurs de chaleur de manière à obtenir sa liquéfaction. Par "gaz naturel", nous entendons par la suite un mélange formé majoritairement de méthane mais pouvant contenir également d'autres hydrocarbures et de l'azote, sous quelque forme qu'il se trouve (gazeuse, liquide ou diphasique). Le gaz naturel au départ se présente majoritairement sous une forme gazeuse, et possède des valeurs de pression et de température telles qu'au cours de l'étape de liquéfaction, il peut se présenter sous différentes formes, par exemple liquide et gazeuse coexistant à un instant donné.

Dans de tels procédés, un cycle de réfrigération externe utilisant comme fluide réfrigérant un mélange de fluides est mis en oeuvre. Un tel mélange en se vaporisant est susceptible de réfrigérer et de liquéfier le gaz naturel sous pression. Après vaporisation, le mélange est comprimé, condensé en échangeant de la chaleur avec un milieu ambiant tel que de l'eau ou de l'air.

De plus, dans la plupart des procédés utilisant un mélange réfrigérant, la fraction vapeur issue du séparateur est liquéfiée par un effet de cascade incorporée, la réfrigération du gaz naturel ainsi que la réfrigération nécessaire pour assurer les étapes successives de condensation de la fraction vapeur étant assurée par vaporisation des fractions liquides de plus en plus légères issues de chacune des étapes de condensation partielle du mélange réfrigérant.

De tels procédés sont complexes et mettent en jeu des surfaces d'échange élevées. Ils nécessitent de plus des puissances de compression importantes et conduisent à des coûts d'investissements élevés.

L'art antérieur décrit également des procédés fonctionnant par compression et détente d'un gaz permanent tel que l'azote. Ces procédés présentent notamment comme avantage d'être de conception simple.

Néanmoins, leurs performances sont limitées et de ce fait, ils sont mal adaptés à la réalisation d'unités industrielles de liquéfaction d'un gaz naturel.

Il a été découvert et c'est l'un des objets de la présente invention, qu'il est possible de simplifier la conception d'un procédé de liquéfaction, notamment utilisé pour liquéfier un gaz naturel, en utilisant un mélange réfrigérant, sans le condenser en totalité au cours du cycle, en remplaçant, par exemple, l'étape de condensation finale du mélange réfrigérant par une détente de la fraction de la phase vapeur issue d'une première étape de condensation du mélange, et de la mélanger avec une fraction liquide détendue pour obtenir un mélange réfrigérant utilisé pour liquéfier le gaz naturel, par exemple par mise en contact et échange thermique.

Le mélange de la fraction liquide détendue avec la fraction vapeur détendue permet d'abaisser la température à laquelle la fraction liquide commence à se vaporiser à la pression basse du cycle.

Par rapport à l'art antérieur, la fraction vapeur n'est pas condensée en totalité mais seulement partiellement condensée de manière à se présenter à la température la plus basse du cycle sous forme d'un mélange comportant une fraction vapeur et une fraction liquide en proportion variable.

De manière à optimiser le procédé, il est possible de détendre la phase vapeur à travers une turbine en récupérant la puissance mécanique de détente.

L'invention concerne un procédé de liquéfaction d'un gaz naturel sous pression comprenant au moins un cycle de réfrigération à l'aide d'un mélange de fluides réfrigérants au cours duquel on procède au moins aux étapes suivantes :

- a) on condense au moins en partie ledit mélange réfrigérant en le comprimant et en le refroidissant par exemple à l'aide d'un fluide externe de refroidissement, pour obtenir au moins une fraction vapeur et une fraction liquide,
- b) on détend séparément au moins en partie chacune desdites fractions vapeur et liquide pour obtenir respectivement un fluide léger M1 composé en majorité d'une phase vapeur et un fluide lourd M2 composé en majorité d'une phase liquide,
- c) on mélange les fluides M1 et M2 pour obtenir un mélange à basse température, le mélange étant formé avant d'être échangé thermiquement avec le gaz naturel, et
- d) on liquéfie et on sous-refroidi le gaz naturel sous pression par échange thermique avec le mélange basse température obtenu au cours de l'étape c).

Au cours de l'étape a) après condensation partielle, le mélange réfrigérant peut être envoyé dans une section de distillation, pour obtenir une fraction M1 enrichie en constituant(s) léger(s) et une fraction M2 enrichie en constituant(s) lourd(s).

5 De manière avantageuse, la fraction vapeur peut être détendue au cours de l'étape b) à l'aide d'une turbine et on peut ainsi récupérer au moins une partie de l'énergie mécanique.

10 Le mélange réfrigérant issu de l'échange thermique avec le gaz naturel lors de l'étape d) peut être recyclé vers l'étape de compression a) du mélange réfrigérant.

Selon un mode de réalisation, on réalise, par exemple, au moins une étape de refroidissement complémentaire du mélange M2 avant de le mélanger avec le mélange M1.

15 Le mélange M1 issu de la détente de la fraction vapeur provenant de la condensation partielle du mélange réfrigérant est, par exemple, échangé thermiquement avec le gaz naturel avant d'être mélangé avec la fraction issue de la détente de la fraction liquide sous-refroidie, provenant de la condensation partielle du mélange réfrigérant.

20 Le mélange réfrigérant peut aussi être comprimé en au moins deux étapes entre lesquelles une étape de refroidissement par échange thermique est effectuée, par exemple avec un fluide extérieur de refroidissement, de l'eau ou de l'air disponible.

25 De manière avantageuse, on effectue au moins une étape de refroidissement complémentaire du mélange réfrigérant et/ou d'une fraction liquide et/ou d'une fraction vapeur issues de la condensation partielle du mélange à l'issue d'une étape de refroidissement à l'aide, par exemple, d'un fluide extérieur de refroidissement.

30 Ainsi, la fraction liquide issue de la condensation partielle du mélange est, par exemple, sous refroidie, avant d'être détendue, par échange thermique avec le mélange basse température issu du mélange des fractions détendues.

35 Elle peut aussi être sous-refroidie, détendue et mélangée avec la fraction détendue provenant du recyclage de la fraction vapeur, de façon à assurer, par échange thermique avec le mélange ainsi obtenu l'étape de refroidissement complémentaire du mélange issu de l'étape de compression, ainsi qu'une première étape de refroidissement du gaz naturel, par exemple.

La fraction liquide est sous refroidie, par exemple, jusqu'à une température de préférence inférieure à sa température de bulle à la pression basse du cycle.

Une autre façon de procéder consiste à sous refroidir, détendre et  
5 mélanger la fraction liquide à différents niveaux de température correspondant à des stades successifs d'échange thermique avec le gaz naturel refroidi.

Selon un autre mode de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, la fraction liquide est sous refroidie, détendue et vaporisée de manière à  
10 assurer l'étape de refroidissement complémentaire de la fraction vapeur du mélange issu de l'étape de compression et de refroidissement à l'aide du fluide extérieur de refroidissement, eau ou air disponible, ainsi qu'une première étape de refroidissement du gaz naturel sous pression, la fraction détendue provenant du recyclage de la fraction vapeur étant comprimée jusqu'à par  
15 exemple un niveau de pression intermédiaire entre la pression basse et la pression haute du cycle et mélangée avec la fraction provenant de la vaporisation de la fraction liquide, ladite fraction étant préalablement comprimée jusqu'à ladite pression intermédiaire, le mélange résultant étant comprimé jusqu'à la pression haute du cycle.

20 Il est aussi possible de réaliser l'étape de refroidissement complémentaire d'au moins une partie du mélange issu de l'étape de condensation partielle ainsi qu'une première étape de refroidissement du gaz naturel sous pression à l'aide d'un premier cycle de réfrigération opérant par exemple avec un mélange réfrigérant.

25 Il est aussi possible d'effectuer une étape de refroidissement complémentaire du gaz naturel.

La fraction vapeur peut subir au moins deux étapes de condensation partielle successives par refroidissement sous pression, la fraction vapeur issue de chacune de ces étapes étant séparée et envoyée à la suivante, la fraction  
30 vapeur issue de la dernière étape de condensation partielle étant détendue au moins partiellement dans une turbine, par exemple en récupérant, de préférence, au moins une partie de la puissance mécanique de détente puis mélangée avec au moins une des fractions liquides, préalablement détendue en obtenant un mélange à basse température qui est échangé thermiquement  
35 avec le gaz naturel sous pression.

On peut utiliser comme mélange réfrigérant un fluide comprenant de l'azote et des hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 1 et 5 et de préférence au moins 10 % d'azote en fraction molaire.

- 5 Le mélange réfrigérant utilisé dans le procédé possède, par exemple, une pression égale au moins à 200 kPa à l'aspiration d'un compresseur lors de l'étape a).

Le mélange M1 comporte par exemple moins de 10 % de fraction liquide en fraction molaire.

- 10 Lorsque le gaz naturel comporte des hydrocarbures autres que le méthane, ces hydrocarbures peuvent être séparés au moins en partie par condensation et/ou distillation, par exemple à l'issue d'une première étape de refroidissement du gaz naturel sous pression.

- 15 Il en est de même pour un gaz naturel comprenant de l'azote et/ou de l'hélium, ces constituants pouvant être au moins en partie séparés par vaporisation et/ou distillation, ladite vaporisation provoquant un refroidissement complémentaire du gaz naturel refroidi sous pression à l'état liquide.

- 20 Le gaz naturel à l'état liquide sous-refroidi sous pression est, par exemple, détendu au moins en partie dans une turbine jusqu'à une pression proche de la pression atmosphérique, en produisant le gaz naturel liquéfié qui est ensuite exporté.

- 25 La présente invention concerne aussi une installation de refroidissement d'un fluide, notamment de liquéfaction d'un gaz naturel à l'aide d'un mélange réfrigérant. Elle est caractérisée en ce qu'elle comporte un premier dispositif de condensation du mélange réfrigérant comprenant au moins un compresseur  $K_1$  et un condenseur  $C_1$ , un dispositif  $S_1$  permettant de  
30 séparer la fraction vapeur et la fraction liquide issues du premier dispositif de condensation, des dispositifs  $T_1$  et  $V_1$  permettant de détendre respectivement les fractions liquide et vapeur séparées et au moins un dispositif  $E_1$ , tel qu'un échangeur dans lequel le mélange des fractions liquide et vapeur détendues est mise en contact thermique avec le fluide à refroidir, tel le gaz naturel à  
35 liquéfier.

Le dispositif de détente  $T_1$  de la fraction vapeur et/ou le dispositif de détente  $V_1$  est une turbine, de manière à récupérer au moins une partie de l'énergie mécanique.

- 5 Selon une façon de procéder, l'installation comporte un dispositif de refroidissement complémentaire des fractions liquide et/ou vapeur détendues, du gaz naturel ou du mélange réfrigérant.

10 Ainsi, la présente invention offre de nombreux avantages par rapport aux procédés habituellement utilisés dans l'art antérieur.

La condensation partielle de la fraction vapeur suivie d'une simple détente représente une méthode plus simple et plus économique que celle qui consiste à réaliser un refroidissement total conduisant à une liquéfaction totale de la fraction vapeur.

- 15 Les fractions liquide et vapeur issues d'une première étape de condensation du mélange réfrigérant sont détendues séparément et mélangées après détente pour obtenir un mélange réfrigérant dit mélange à basse température qui permet d'abaisser la température de vaporisation de la fraction liquide.

- 20 De plus, l'utilisation d'une turbine permet de récupérer la puissance mécanique.

La présente invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront clairement à la lecture de quelques exemples, non limitatifs, illustrés par les figures suivantes :

- 25 - la figure 1 schématise un exemple de cycle de réfrigération tel que décrit dans l'art antérieur comportant un cycle de pré-réfrigération,  
- la figure 2 représente un schéma de principe du cycle de liquéfaction d'un gaz naturel selon l'invention où le mélange réfrigérant est obtenu par  
30 réfrigération et condensation,  
- la figure 3 montre un autre exemple de réalisation où le mélange est obtenu à partir de fluides provenant d'une opération de distillation,  
- les figures 4, 5, 6 et 7 montrent des variantes de réalisation comprenant une  
35 étape de refroidissement complémentaire d'au moins un des fluides mis en oeuvre dans le procédé,  
- les figures 8 et 9 schématisent des modes de réalisation dans lesquels la fraction vapeur détendue est refroidie avant d'être mélangée à la fraction liquide détendue,



- la figure 10 montre un exemple de réalisation à la condensation partielle de la fraction vapeur s'effectue en plusieurs étapes, et
- la figure 11 schématise une mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

5 Le schéma de principe utilisé dans l'art antérieur pour liquéfier un gaz naturel est rappelé brièvement à la figure 1.

Le procédé de liquéfaction comporte un cycle de pré-réfrigération qui permet de condenser le mélange utilisé dans le cycle de réfrigération principal. Ces deux cycles utilisent un mélange de fluide comme fluide réfrigérant qui en se vaporisant liquéfie le gaz naturel sous pression. Après vaporisation, le  
10 mélange est comprimé, condensé en échangeant de la chaleur avec le milieu ambiant, tel que de l'eau ou de l'air, disponible et dans la plupart des cas recyclé pour participer à une nouvelle étape de liquéfaction.

Le principe mis en oeuvre dans l'invention décrite ci-après consiste à  
15 refroidir un fluide et notamment à liquéfier et à sous-refroidir un gaz naturel sous pression, par exemple, en refroidissant la fraction vapeur issue d'une première étape de condensation d'un mélange réfrigérant par simple détente et en mélangeant cette fraction vapeur partiellement condensée à une fraction liquide, provenant de la première étape de condensation, détendue pour  
20 obtenir un mélange réfrigérant à basse température. Ce mélange réalise au cours d'un échange thermique, par exemple la liquéfaction et le sous-refroidissement d'un gaz naturel sous pression.

Le procédé afin de mieux cerner l'invention est décrit ci-après pour son application à la liquéfaction d'un gaz naturel sous pression, en relation avec la  
25 figure 2.

Le gaz naturel sous pression à liquéfier arrive dans un échangeur  $E_1$  par un conduit 1 et ressort de cet échangeur après liquéfaction par un conduit 2.

Le mélange réfrigérant utilisé au cours du procédé est tout d'abord comprimé dans un compresseur  $K_1$ , puis envoyé par une conduite 3 à un  
30 condenseur  $C_1$  dans lequel il est refroidi et au moins partiellement condensé, par exemple au moyen d'un fluide extérieur de refroidissement, tel que de l'eau ou de l'air. Le mélange diphasique obtenu après condensation est envoyé par un conduit 4 dans un ballon séparateur  $S_1$ . A l'issue de cette séparation, la fraction vapeur est évacuée par exemple par un conduit 5 situé de préférence  
35 dans la partie supérieure du séparateur  $S_1$  et envoyée dans un dispositif de détente, tel qu'une turbine  $T_1$ . Cette détente provoque un refroidissement de la fraction vapeur jusqu'à une température, de préférence, sensiblement voisin de la température du gaz naturel liquéfié final produit, par exemple à

une température voisine de 115K. La fraction vapeur détendue et refroidie se présente sous la forme d'un fluide M1 dit fluide léger comportant en majorité une phase vapeur, envoyé dans un conduit 9 pour être mélangé avec la fraction liquide de la manière décrite ci-après.

5 La puissance mécanique de détente peut avantageusement être récupérée pour entraîner au moins en partie le compresseur K<sub>1</sub>.

La fraction liquide sort du séparateur S<sub>1</sub> par un conduit 6 situé par exemple dans la partie inférieure du séparateur S<sub>1</sub> et relié à l'échangeur E<sub>1</sub>. Cette fraction liquide est sous refroidie dans l'échangeur E<sub>1</sub>, d'où elle ressort  
10 par un conduit 7 puis elle est détendue à travers une vanne de détente V<sub>1</sub> et envoyée après détente à travers un conduit 8. La fraction liquide détendue se présente sous la forme d'un fluide M2 composé en majorité de phase liquide ou fluide lourd qui est évacué par un conduit 8.

Le fluide M1 provenant du conduit 9 est mélangé avec le fluide M2  
15 provenant du conduit 8 pour former un mélange réfrigérant à basse température, dont la température est proche de la température finale du gaz naturel liquéfié produit. La température de ce mélange se situe en-dessous de la température de bulle de la fraction liquide M2 pour une pression identique.

Le mélange réfrigérant à basse température est envoyé vers l'échangeur  
20 E<sub>1</sub> dans lequel il est utilisé pour réfrigérer le gaz naturel sous pression, par échange thermique ainsi que pour sous refroidir la fraction liquide avant détente.

Dans ces conditions, le mélange réfrigérant reste au moins partiellement à l'état vapeur tout au long du cycle.

25 Il reste néanmoins possible de condenser entièrement une partie de la fraction vapeur, en envoyant par exemple une partie de la fraction vapeur dans l'échangeur E<sub>1</sub> par le conduit 5' comme le montre le schéma de la figure 2. La proportion de fraction vapeur qui est envoyée dans l'échangeur peut être contrôlée par exemple par une vanne pilotée en débit.

30 Au cours de cette étape de liquéfaction, la fraction liquide au sein du mélange est vaporisée et le mélange vapeur en résultant est par exemple recyclé vers le compresseur K<sub>1</sub> par un conduit 11. La température de refroidissement du gaz naturel et, éventuellement, de toute fraction liquide ou  
35 vapeur passant dans l'échangeur E<sub>1</sub> s'effectue, par exemple, jusqu'à une température sensiblement voisine de la température obtenue par mélange des deux fluides M1 et M2.

Le gaz naturel sort liquéfié sous pression de l'échangeur  $E_1$  par le conduit 2, est détendu à travers une vanne de détente  $V_2$ , par exemple jusqu'à une valeur de pression sensiblement voisine de la pression atmosphérique, puis évacué vers un lieu de stockage et/ou d'expédition, par exemple.

5 Le mélange résultant après échange thermique dans l'échangeur  $E_1$  est évacué puis recyclé par un conduit 11 vers le compresseur  $K_1$ . Il est, par exemple, comprimé puis refroidi par échange thermique avec le fluide extérieur de refroidissement, eau ou air disponible.

10 Le mélange réfrigérant à basse température peut aussi servir à sous refroidir la fraction liquide provenant du ballon séparateur  $S_1$ , cette dernière étant alors refroidie jusqu'à une température inférieure à sa température de bulle à une valeur de la pression sensiblement égale à la pression basse du cycle. Dans de telles conditions, sa détente à travers la vanne de détente n'entraîne pas de vaporisation, ce qui permet de limiter les irréversibilités  
15 mécaniques et d'améliorer les performances du cycle de réfrigération.

Cette version simplifiée du mode de réalisation du procédé selon l'invention, permet d'illustrer certaines de ses caractéristiques essentielles, notamment la simplification de la conception du procédé, l'étape de  
20 condensation totale de la fraction vapeur habituellement effectuée dans l'art antérieur étant remplacée au moins en partie par une simple détente dans une turbine, effectuée en phase vapeur, avec une production nulle ou réduite de phase liquide.

25 Une partie de la fraction vapeur peut être néanmoins refroidie et condensée, selon les différentes modalités connues dans l'art antérieur, la fraction liquide ainsi obtenue étant détendue et mélangée avec les fractions M1 et M2 pour former le mélange à basse température qui, par échange thermique, permet de liquéfier et de sous-refroidir le gaz naturel sous pression.

30 Il en résulte différents avantages et notamment la possibilité d'incorporer au mélange réfrigérant des constituants légers en proportions relativement importantes, tels que l'azote. En effet, une fraction du mélange reste constamment en phase vapeur au cours du cycle, ce qui permet d'opérer à un niveau de pression relativement élevé à l'aspiration du compresseur, de  
35 préférence à une valeur de pression supérieure ou égale à 200 kPa, et donc de réduire la taille du compresseur et de diminuer l'incidence des pertes de charge éventuelles.

De plus, en évitant de dépenser une part significative de la puissance de réfrigération produite pour liquéfier complètement le mélange réfrigérant, on améliore les performances et le rendement global du cycle.

- Une des manières de mettre en oeuvre le procédé selon l'invention
- 5 consiste donc à procéder par exemple selon les étapes suivantes :
- a) on condense au moins en partie ledit mélange réfrigérant en le comprimant et en le refroidissant, pour obtenir au moins une fraction vapeur et une fraction liquide,
  - b) on détend séparément au moins en partie chacune desdites fractions vapeur
  - 10 et liquide pour obtenir un fluide léger M1 composé en majorité d'une phase vapeur et un fluide lourd M2 composé en majorité de phase liquide,
  - c) on mélange au moins en partie les fluides M1 et M2 pour obtenir un mélange à basse température, et
  - d) on liquéfie et on sous-refroidi le gaz naturel sous pression par échange
  - 15 thermique avec le mélange à basse température obtenu au cours de l'étape c), la fraction liquide étant vaporisée au cours de l'échange thermique et le mélange vapeur résultant de l'échange thermique étant recyclé, par exemple vers le compresseur.

- 20 Dans l'exemple décrit ci-dessus à la figure 2, les fluides M1 et M2 sont obtenus par simple réfrigération et condensation partielle d'un mélange initial, les deux phases obtenues étant séparées par gravité.

- La figure 3 décrit un mode de réalisation préférentielle du procédé selon l'invention où le mélange réfrigérant est formé par exemple à partir de deux
- 25 fluides obtenus par une étape de fractionnement plus poussée que l'étape décrite à la figure 2, par exemple une étape de distillation.

- Avantageusement, à l'issue de l'opération de distillation, on obtient un fluide léger M1 enrichi en constituants légers, permettant d'obtenir après mélange des fluides M1 et M2 détendus, une température de début de
- 30 vaporisation du fluide M1 nettement plus basse que la température de bulle qu'il aurait en l'absence du fluide M2.

On procède par exemple de la manière suivante.

- Le mélange réfrigérant en phase vapeur sous pression entre par le conduit 61 dans l'échangeur E61 dans lequel il subit une première étape de
- 35 réfrigération en même temps que le gaz naturel qui entre dans le conduit 69 et sort par le conduit 70. Le mélange réfrigérant partiellement condensé sort de l'échangeur E61 par le conduit 62. Il est alors envoyé dans la section de distillation D60. A la sortie de cette section de distillation, on recueille le fluide

léger M1 par le conduit 63 et le fluide lourd M2 par le conduit 65. Le fluide M2 est sous-refroidi dans l'échangeur E62 d'où il ressort par le conduit 66 puis est détendu à travers la vanne de détente V61. Le fluide M1 est détendu et refroidi par détente à travers la turbine T60 d'où il ressort par la conduite 64. Il est alors  
5 mélangé avec le fluide M2 provenant de la détente à travers la vanne V61 et arrivant par le conduit 67. Il en résulte un mélange réfrigérant à basse température qui entre dans l'échangeur E62 par le conduit 68 et en ressort par le conduit 74. Il est ainsi possible d'assurer dans l'échangeur E62 le sous-refroidissement du mélange M2 ainsi que la liquéfaction et le sous-  
10 refroidissement du gaz naturel, qui après séparation des hydrocarbures condensables dans le séparateur S1 entre par le conduit 71 dans l'échangeur E62, d'où il ressort par le conduit 72, liquide sous pression. Par détente à travers la vanne de détente V62, de ce liquide sous pression, on obtient le GNL produit qui est évacué par le conduit 73.

15 L'exemple numérique suivant illustre la façon dont on peut réaliser un mélange à basse température à partir de deux fluides M1 et M2 issus d'une opération de fractionnement par distillation.

20 Le fluide réfrigérant entre dans l'échangeur E61 par le conduit 61 à une température de +40° et à une pression de 40 bar abs.

Sa composition molaire est la suivante :

C1 : 0.45  
N2 : 0.45  
C2 : 0.05  
25 C3 : 0.05

Il ressort de l'échangeur E61 par le conduit 62 à une température de -36°C et une pression de 40 bar abs et envoyé dans la colonne de distillation D60 où il est séparé en un distillat gazeux M1 évacué par le conduit 63 et un  
30 résidu M2 évacué par le conduit 65 ayant respectivement les compositions données ci-après.

	Composition du distillat	Composition du résidu
C1	0.1	0.8
N2	0.9	0.0
C2	0.0	0.1
C3	0.0	0.1

Le bilan matière pour une alimentation de 200 mol/h est, par exemple, le suivant : le débit de distillat est sensiblement de 100 mol/h et le débit de résidu de 100 mol/h.

5 Le distillat gazeux M1 issu par la conduite 63 est détendu à travers une turbine de détente T60 jusqu'à une pression de 3 bar. Pour une turbine de rendement isentropique de 80%, la température de sortie est de -140°C et la fraction liquide de 0%. Ce fluide M1 est envoyé de la turbine vers l'échangeur E62 par le conduit 64.

10 Le résidu liquide M2 issu de la distillation par la conduite 65 est introduit dans l'échangeur E62, d'où il ressort par le conduit 66 à une température de -85°C. Il est détendu à travers la vanne V61 jusqu'à une pression de 3 bar de manière à obtenir un fluide M2 ayant une température par exemple sensiblement égale à -140°C par détente isenthalpique, qui est évacué  
15 par le conduit 67.

Les deux fluides M1 et M2 détendus, sont ensuite mélangés dans le conduit 68 relié aux deux conduits 64 et 67, pour former un mélange réfrigérant basse température permettant de réaliser l'étape a) du procédé de  
20 liquéfaction. Lors du mélange des deux fluides, les fractions lourdes du fluide le plus lourd se vaporisent au contact des fractions légères du fluide le plus léger ; cette vaporisation génère un abaissement de température. Dans cet exemple, le mélange obtenu à partir des fluides détendus M1 et M2 est à une température de -151°C dans le conduit 68, ce qui correspond à un abaissement  
25 de température de 11°C.

Ce mélange basse température est utilisé, par exemple, pour assurer la liquéfaction et le sous-refroidissement final du gaz naturel dans l'échangeur E62 et son pré-refroidissement dans l'échangeur E61 selon les étapes décrites ci-  
30 dessous.

Le gaz naturel à liquéfier entre, par exemple, par le conduit 69 dans l'échangeur E61 à une température de 40°C, et est refroidi à l'aide du mélange réfrigérant issu de l'échangeur E62 jusqu'à une température d'environ -36°C.  
35 Il est ensuite envoyé par le conduit 70 dans le dispositif de fractionnement S60, dans lequel il est épuré des fractions les plus lourdes.

A l'issue de cette étape de fractionnement, la fraction légère composée majoritairement de méthane et/ou d'azote et/ou d'éthane entre par le conduit

71 dans l'échangeur E62. A l'intérieur de cet échangeur, cette fraction légère est condensée et refroidie jusqu'à une température de  $-148^{\circ}\text{C}$  à l'aide du mélange réfrigérant basse température qui pénètre par le conduit 68 avec une température de  $-151^{\circ}\text{C}$  circule à contre-courant de la fraction légère et ressort de l'échangeur à une température sensiblement égale à  $-40^{\circ}\text{C}$  par le conduit 74.

La fraction légère condensée et refroidie ressort en phase liquide par le conduit 72 puis est détendue à travers la vanne V62 jusqu'à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique, qui correspond à une température de  $-160^{\circ}\text{C}$ . Le produit obtenu est le gaz naturel liquéfié (GNL) évacué par le conduit 73.

Le mélange réfrigérant sortant de l'échangeur par le conduit 74 à une température de  $-40^{\circ}\text{C}$  est envoyé dans l'échangeur E61 où il assure, par exemple, la préréfrigération du gaz naturel comme il a été décrit ci-dessus. Il ressort de cet échangeur par le conduit 75 à une température de  $35^{\circ}\text{C}$  pour être, par exemple, recomprimé, puis refroidi à température ambiante avant d'être recyclé dans l'échangeur E61 par le conduit 61.

Les figures 4 à 7 ci-après décrivent des variantes de traitement des fractions liquides et vapeur issues du condenseur  $C_1$ , ainsi que du gaz naturel comportant par exemple une étape de refroidissement complémentaire effectuée sur le mélange ou l'une des fractions liquides ou vapeurs à l'issue d'une étape de refroidissement par exemple réalisée avec un fluide extérieur ou encore sur le gaz naturel.

Une version préférée du procédé selon l'invention décrit en relation avec la figure 3 consiste à poursuivre la condensation d'au moins une partie du mélange réfrigérant, jusqu'à une température inférieure à la température du fluide extérieur de refroidissement, air ou eau.

Le mélange réfrigérant est envoyé par un conduit 12 du condenseur  $C_1$  vers un échangeur complémentaire  $E_2$  dans lequel il est refroidi. Le mélange réfrigérant ainsi refroidi est envoyé vers le ballon séparateur  $S_1$  par le conduit 4 pour être ensuite traité de la manière décrite ci-dessus avec la figure 2.

Cette étape de refroidissement complémentaire peut être effectuée au moins en partie par échange thermique avec le mélange réfrigérant recyclé de l'échangeur  $E_1$ , provenant du conduit 11 qui traverse les deux échangeurs  $E_1$  et  $E_2$ , par exemple.

L'échangeur complémentaire  $E_2$  permet par exemple de refroidir le gaz naturel sous pression au cours d'une première étape de refroidissement avant

d'être envoyé par un conduit 13 vers l'échangeur E<sub>1</sub> où il subit une deuxième étape de refroidissement. Le gaz naturel ressort de l'échangeur E<sub>1</sub> sous forme liquide sous pression avant d'être détendu à travers la vanne V<sub>2</sub> et évacué.

Une réfrigération complémentaire peut selon une autre variante de l'invention être assurée par échange thermique, à l'aide d'un fluide réfrigérant pénétrant dans l'échangeur E<sub>2</sub> par un conduit 15 et quittant de l'échangeur par un conduit 16.

Il est notamment possible de fournir cet apport de puissance de réfrigération en vaporisant au moins une partie d'une fraction liquide du mélange réfrigérant.

La figure 4 schématise un premier exemple de réalisation dans lequel, le fluide traversant l'échangeur E<sub>2</sub> provient de la vaporisation d'au moins une fraction liquide du mélange réfrigérant.

Le mélange réfrigérant au moins partiellement condensé est envoyé du condenseur C<sub>1</sub> vers un ballon séparateur S<sub>3</sub>. A l'issue de cette séparation la fraction vapeur est envoyée par un conduit 17, par exemple vers l'échangeur E<sub>2</sub>.

La fraction liquide est soutirée du ballon S<sub>3</sub> par un conduit 18 et envoyée dans l'échangeur E<sub>2</sub> d'où elle ressort sous-refroidie par un conduit 19. Cette fraction liquide sous-refroidie est détendue à travers une vanne de détente V<sub>3</sub>, et renvoyée par un conduit 20 vers l'échangeur E<sub>2</sub>. La fraction liquide détendue est mélangée avec le mélange vapeur recyclé provenant de l'échangeur E<sub>1</sub>, l'ensemble étant ensuite recyclé vers l'échangeur E<sub>2</sub>.

Un tel mélange permet de sous-refroidir la fraction liquide, de refroidir la fraction vapeur pénétrant dans l'échangeur E<sub>2</sub> et, éventuellement, le gaz naturel lors d'une première étape de refroidissement. La fraction vapeur ainsi pré refroidie ressort de l'échangeur E<sub>2</sub> partiellement condensée par le conduit 4 avant d'être envoyée aux étapes du procédé décrites à la figure 2.

Dans cette version du procédé, la fraction liquide issue de la condensation partielle du mélange réfrigérant, obtenue par refroidissement à l'aide du fluide extérieur de refroidissement disponible, est sous-refroidie, détendue et mélangée avec la fraction détendue provenant du recyclage de la fraction vapeur, de façon à assurer, par échange thermique avec le mélange ainsi obtenu, l'étape de refroidissement complémentaire du mélange issu de l'étape de compression, ainsi qu'une première étape de refroidissement du gaz naturel sous pression.

La fraction liquide du mélange réfrigérant dont la vaporisation assure l'apport d puissance de réfrigération nécessaire dans l'échangeur E<sub>2</sub> peut



également être séparée à un niveau de pression intermédiaire comme l'illustre le schéma de la figure 5.

Dans ce cas, le mélange réfrigérant est comprimé dans un premier étage de compression jusqu'à un niveau de pression intermédiaire puis refroidi par un fluide de refroidissement disponible eau ou air dans l'échangeur C<sub>10</sub> et partiellement condensé. La phase liquide obtenue est séparée dans le ballon séparateur S<sub>30</sub>, puis envoyée à l'échangeur E<sub>2</sub> dans lequel elle est sous-refroidie. Elle est alors envoyée par le conduit 19 à la vanne de détente V<sub>3</sub> puis vaporisée dans l'échangeur E<sub>2</sub> d'où elle ressort par le conduit 11 pour être recyclée au compresseur K<sub>10</sub>.

La phase vapeur issue du séparateur S<sub>30</sub> subit une étape de compression complémentaire dans le compresseur K<sub>20</sub>, puis elle est refroidie dans l'échangeur C<sub>20</sub>. Le mélange liquide-vapeur résultant est alors envoyé dans l'échangeur E<sub>2</sub>. Les fractions liquide et vapeur peuvent être envoyées simultanément, l'écoulement s'effectuant par exemple par gravité ou séparément, la fraction liquide étant, par exemple, pompée. Dans l'échangeur E<sub>2</sub>, la condensation partielle du mélange est poursuivie et les phases liquide et vapeur ainsi obtenues sont envoyées par le conduit 4 au ballon séparateur S<sub>1</sub> dans lequel elles sont séparées. Les deux fractions ainsi obtenues sont envoyées aux étapes du procédé décrites à la figure 2.

Une autre possibilité consiste à éviter de mélanger la fraction liquide issue du condenseur sous refroidie et détendue avec la fraction détendue provenant du recyclage de la fraction vapeur.

Une autre manière de procéder consiste à réaliser l'étape de pré refroidissement ou étape de refroidissement complémentaire en utilisant un premier cycle de réfrigération fermé.

La figure 6 schématise une manière de procéder selon ce schéma utilisant un mélange de réfrigérants, constitué par exemple d'éthane, de propane et de butane, pour effectuer un refroidissement complémentaire d'au moins une partie du mélange issu de l'étape de compression, ainsi qu'une première étape de refroidissement du gaz naturel sous pression.

Le premier cycle de réfrigération comporte, par exemple, des compresseurs K<sub>21</sub>, K<sub>22</sub>, des condenseurs associés aux compresseurs, respectivement C<sub>21</sub> et C<sub>22</sub> et deux échangeurs E<sub>21</sub>, E<sub>22</sub>.

Le cycle fonctionne, par exemple, de la manière suivante : le mélange réfrigérant sort du compresseur K<sub>22</sub> à une pression, par exemple de 2MPa, et est ensuite refroidi dans le condenseur C<sub>22</sub> par exemple par échange de chaleur

avec un fluide extérieur de refroidissement. La fraction liquide refroidie sortant du condenseur C<sub>22</sub> est envoyée par une conduite 30 vers un premier échangeur E<sub>21</sub> dans lequel elle subit une première étape de sous refroidissement. Au moins une partie de la fraction liquide refroidie ressort de l'échangeur E<sub>21</sub> par une conduite 19 et est détendue à travers la vanne de détente V<sub>31</sub> avant d'être recyclée vers l'échangeur E<sub>21</sub>. Elle est vaporisée à un niveau de pression intermédiaire de préférence compris entre la pression basse et la pression haute du premier cycle de réfrigération. La fraction vapeur générée au cours de la vaporisation est évacuée et recyclée par un conduit 34 situé de préférence dans la partie supérieure de l'échangeur E<sub>21</sub> à l'entrée du compresseur K<sub>22</sub>. La fraction liquide restante est envoyée dans un deuxième échangeur E<sub>22</sub> par un conduit 31 où elle subit une deuxième étape de refroidissement. Elle est ensuite détendue à travers la vanne de détente V<sub>32</sub> puis vaporisée à une valeur sensiblement égale à la valeur de pression basse du premier cycle de réfrigération aux environs de 0,15 MPa. La fraction vapeur obtenue au cours de la vaporisation est envoyée par un conduit 33 vers un compresseur K<sub>21</sub> situé avant le compresseur K<sub>22</sub>. A la sortie du compresseur K<sub>21</sub> la fraction vapeur est refroidie dans le condenseur C<sub>21</sub> à l'aide, par exemple, d'un fluide extérieur de refroidissement disponible puis mélangée avec la fraction vapeur issue de l'échangeur E<sub>22</sub> par le conduit 34 avant l'entrée du compresseur K<sub>22</sub>.

Cette manière de procéder utilise avantageusement la vaporisation des fractions liquides sous refroidies respectivement dans les échangeurs E<sub>21</sub> et E<sub>22</sub> pour réaliser une première étape de refroidissement ou refroidissement complémentaire des fractions vapeurs issues du ballon séparateur S<sub>3</sub>, et/ou du gaz naturel sous pression à liquéfier traversant l'échangeur E<sub>21</sub> par le conduit 1 avant d'être envoyé dans l'échangeur final où s'effectue l'opération finale de liquéfaction E<sub>1</sub> (figure 2).

Le mélange réfrigérant arrivant en phase vapeur de l'étape de compression est ainsi pré refroidi en deux étapes et se présente sous forme partiellement condensée avant d'être envoyé par le conduit 4 vers le séparateur S<sub>1</sub> pour être traité comme il a été décrit précédemment, par exemple à la figure 2.

Selon une autre variante de procédé schématisée sur la figure 7, les fluides M1 et M2 obtenus par le procédé décrit en relation avec la figure 2 ne sont pas mélangés directement après détente.

Le mélange M1 peut être utilisé, par exemple, pour refroidir le gaz naturel, par exemple par échange thermique, avant d'être mélangé avec le mélange M2. Le dispositif de la figure 7 diffère du mode de réalisation de la figure 2 notamment par l'addition d'un échangeur E<sub>12</sub> situé de préférence  
5 juste après l'échangeur E<sub>1</sub> ayant notamment pour fonction de sous refroidir le mélange M2.

On procède, par exemple de la manière suivante: le mélange M1 provenant de la turbine T<sub>1</sub> est envoyé par le conduit 9 vers l'échangeur E<sub>12</sub> dans lequel il refroidit le gaz naturel provenant de l'échangeur E<sub>1</sub> par le  
10 conduit 2. Le mélange M1 ressort de l'échangeur E<sub>12</sub> par le conduit 9' et est mélangé avec le mélange M2 sortant de l'échangeur E<sub>1</sub> par le conduit 7 détendu dans la vanne de détente V<sub>1</sub> et renvoyé à l'échangeur E<sub>1</sub> par le conduit 8, pour obtenir le mélange basse température réalisant le refroidissement du gaz naturel dans l'échangeur E<sub>1</sub> introduit par le conduit 1  
15 et le sous refroidissement de la fraction liquide issue du séparateur S<sub>1</sub> pénétrant dans l'échangeur E<sub>1</sub> par le conduit 6. Ce mélange, après échange thermique, ressort de l'échangeur E<sub>1</sub> par le conduit 11 de manière identique à la figure 2, pour éventuellement être recyclé vers le compresseur K<sub>1</sub>.

Une partie de la phase vapeur provenant du séparateur S<sub>1</sub> peut être  
20 envoyée par le conduit 5' dans l'échangeur E<sub>1</sub>. Sur le schéma de la figure 7 elle est mélangée avec la phase liquide provenant du séparateur S<sub>1</sub>. Il est également possible de l'envoyer dans l'échangeur E<sub>1</sub> par un circuit indépendant et d'obtenir ainsi une fraction liquide qui peut être ensuite sous-refroidie, détendue, mélangée avec le mélange M1 provenant de la turbine T<sub>1</sub>  
25 et envoyée avec le mélange M1 à l'échangeur E<sub>12</sub>.

Le mélange réfrigérant utilisé dans ce mode de réalisation comporte, par exemple, des hydrocarbures dont le nombre d'atomes est, de préférence, compris entre 1 et 5, tels que le méthane, l'éthane, le propane le butane normal, l'isobutane, le pentane normal ou l'isopentane. Il comporte de  
30 préférence au moins 10% d'azote en fraction molaire. Cette condition est par exemple respectée en limitant la teneur des constituants lourds de la fraction vapeur et en contrôlant les conditions de température et de pression à l'entrée de la turbine.

La pression du mélange réfrigérant est, de préférence au moins égale à  
35 200 kPa à l'entrée du premier étage de compression K<sub>1</sub>.

La fraction liquide est par exemple refroidie jusqu'à une température sensiblement voisine de la température obtenue par le mélange des deux fractions détendues. Cette fraction liquide étant sous refroidie, de préférence

jusqu'à une température inférieure à sa température de bulle à la pression basse du cycle, sa détente à travers la vanne n'entraîne pas de vaporisation, ce qui permet notamment de limiter les irréversibilités mécaniques et d'améliorer les performances du cycle.

5 De manière avantageuse, le mélange des fluides M1 et M2 peut être effectué à différents niveaux de température, correspondant à des stades successifs d'échange thermique avec le gaz naturel refroidi.

Un exemple de procédé selon l'invention est décrit à la figure 8 dans laquelle deux fractions successives issues de la détente de la fraction liquide  
10 sont mélangées avec la fraction issue de la détente de la fraction vapeur en deux étapes.

L'échangeur E<sub>1</sub> de la figure 2 est remplacé par une succession de deux échangeurs E<sub>13</sub> et E<sub>14</sub>.

On procède par exemple de la manière suivante : le mélange M1 issu de  
15 la turbine T<sub>1</sub> est envoyé par le conduit 9 pour être mélangé avec une première fraction issue de la détente à travers la vanne V<sub>7</sub> de la fraction liquide sortant sous refroidie de l'échangeur E<sub>14</sub> puis est envoyé vers l'échangeur E<sub>14</sub> dans lequel, il permet de refroidir par exemple le gaz naturel provenant d'un échangeur E<sub>13</sub> situé avant et évacué après refroidissement par le conduit 2,  
20 puis est mélangé avec une deuxième fraction issue de la détente de la fraction liquide prélevée à la sortie de l'échangeur E<sub>13</sub> et détendue à travers la vanne V<sub>6</sub> et envoyé vers l'échangeur E<sub>13</sub>.

L'utilisation d'un tel agencement conduit notamment à une réduction de la puissance frigorifique nécessaire pour sous refroidir la fraction liquide circulant dans un échangeur et à améliorer ainsi les performances du cycle  
25 frigorifique.

La fraction vapeur provenant de l'étape de refroidissement à l'aide du fluide extérieur comporte dans cet exemple de réalisation deux étapes de condensation partielle successives par refroidissement sous pression, la  
30 fraction vapeur issue de chacune de ces étapes étant séparée et envoyée à la suivante, la fraction vapeur issue de la dernière des étapes de condensation partielle étant détendue au moins partiellement dans une turbine avec la possibilité de récupérer au moins partiellement une partie de la puissance mécanique de détente, puis mélangée avec au moins une des fractions  
35 liquides, préalablement détendue en obtenant un mélange à basse température qui est échangé thermiquement avec le gaz naturel sous pression à liquéfier.

L'exemple de réalisation de la figure 8 montre l'utilisation de deux étapes de mélange successives entre les fractions détendues qui peut sans

difficultés être étendu à un nombre d'étages plus important. Le choix du nombre des étages utilisés est notamment fonction d'une optimisation économique.

5 La figure 9 schématise une autre façon de procéder, dans laquelle la condensation de la fraction vapeur issue de l'étape de refroidissement dans le condenseur C<sub>1</sub> du mélange réfrigérant peut être effectuée en plusieurs étapes avant d'être envoyé dans le séparateur S<sub>1</sub>. Dans ce cas, il est préférable de séparer après chaque étape la fraction liquide obtenue.

10 Le dispositif comporte par exemple deux échangeurs de condensation E<sub>23</sub> et E<sub>24</sub> en liaison l'un et l'autre.

Il fonctionne par exemple de la manière suivante : le mélange réfrigérant passe du condenseur C<sub>1</sub> vers le séparateur S<sub>3</sub>. A l'issue du séparateur, la fraction vapeur est envoyée par le conduit 17 vers l'échangeur  
15 E<sub>23</sub> d'où elle ressort partiellement condensée par un conduit 24 et le mélange résultant de la condensation est séparé par un ballon séparateur S<sub>4</sub>. La fraction vapeur issue du ballon séparateur par un conduit 25 situé de préférence en tête de ballon est envoyée dans l'échangeur E<sub>24</sub> dans lequel elle subit une nouvelle  
20 étape de condensation partielle et ressort sous la forme d'un mélange liquide-vapeur par le conduit 4 vers les étapes du procédé décrites en relation avec la figure 2.

La fraction liquide issue du séparateur S<sub>4</sub> par un conduit 26 est sous refroidie dans l'échangeur E<sub>24</sub> détendue dans une vanne V<sub>32</sub> jusqu'à une pression aux environs de 200 kPa, elle est mélangée avec la fraction vapeur  
25 recyclée de l'échangeur E<sub>1</sub> par le conduit 11, ce mélange permettant d'assurer la réfrigération requise dans l'échangeur E<sub>24</sub>.

A la sortie de l'échangeur E<sub>24</sub> il est mélangé avec la fraction liquide sous-refroidie dans l'échangeur E<sub>23</sub> et détendue à travers la vanne de détente V<sub>31</sub> pour former un nouveau mélange permettant d'assurer la réfrigération  
30 requise dans l'échangeur E<sub>23</sub>, avant d'être recyclé par le conduit 11 vers le compresseur K<sub>1</sub>.

La fraction vapeur issue de la dernière étape de condensation partielle est envoyée par le conduit 4 vers le ballon séparateur avant d'être traitée de manière identique au procédé décrit en relation avec la figure 2 pour obtenir  
35 les mélanges M1 et M2 composant le mélange réfrigérant basse température pour liquéfier le gaz naturel.

Pour des gaz naturel comportant des hydrocarbures plus lourds que le méthane et, notamment des hydrocarbures pouvant former une fraction gaz

de pétrole liquéfié (propane, butane) ainsi qu'une fraction essence légère (hydrocarbures à au moins cinq atomes de carbone), ces hydrocarbures peuvent être au moins en partie séparés par condensation et/ou distillation à l'issue d'une première étape de refroidissement du gaz naturel sous pression.

5 De même, lorsque le gaz naturel comprend de l'azote et/ou de l'hélium, ces constituants peuvent être au moins en partie séparés par vaporisation et/ou distillation, la vaporisation provoquant alors un refroidissement complémentaire du gaz naturel refroidi sous pression à l'état liquide.

10 L'exemple numérique suivant montre comment il est possible d'opérer dans un tel cas d'application. Cet exemple numérique est traité en relation avec la figure 10 qui correspond, notamment, à la mise en oeuvre des dispositifs décrits sur les figures 4 et 7.

Le gaz naturel, introduit dans l'échangeur E<sub>2</sub> par le conduit 1, est disponible à 6.5 MPa et contient, par exemple, 88 % mole de méthane, 4 %  
15 mole d'azote et des hydrocarbures plus lourds tels de l'éthane, du propane, du butane du pentane et de l'hexane. La séparation partielle de ces fractions lourdes peut être réalisée au cours du pré refroidissement du gaz naturel dans l'échangeur E<sub>2</sub>. Le gaz naturel refroidi à -20 °C dans l'échangeur E<sub>2</sub> alimente par le conduit 40 un dispositif de distillation D<sub>1</sub> comprenant une colonne dont  
20 le reflux est assuré par une fraction liquide arrivant par le conduit 43. Le gaz naturel ainsi rectifié dans la colonne est envoyé par le conduit 41 dans l'échangeur E<sub>2</sub> dans lequel son refroidissement est poursuivi jusqu'à -80 °C.

A l'issue de cette première étape de refroidissement dans l'échangeur E<sub>2</sub>, le gaz naturel est refroidi successivement dans les deux échangeurs E<sub>11</sub> et E<sub>12</sub>  
25 jusqu'à, par exemple, une température de -148 °C. Le refroidissement ultime du gaz naturel est assuré par le rebouilleur d'une colonne D<sub>2</sub> située après l'échangeur E<sub>12</sub> et sa détente jusqu'à, par exemple, une pression de 0.13 MPa par la turbine T<sub>2</sub>. A la sortie de cette turbine T<sub>2</sub>, le gaz naturel liquéfié contenant environ 6% de vapeur est introduit en tête de la colonne D<sub>2</sub>, puis  
30 évacué en fond de colonne D<sub>2</sub> à une température sensiblement égale à -160 °C par un conduit 46. La fraction légère riche en azote séparée dans la colonne D<sub>2</sub> est évacuée en tête de colonne par le conduit 44 et entre dans un échangeur E<sub>13</sub> dans lequel elle permet de liquéfier et de sous refroidir au moins une fraction du gaz naturel qui pénètre dans cet échangeur par un conduit 49, par exemple,  
35 et ressort par un conduit 50 pour être mélangée avec la fraction de gaz naturel sous refroidie provenant de l'échangeur E<sub>12</sub> par le conduit 2.

Le fluide réfrigérant utilisé dans cet exemple est constitué, par exemple, d'un mélange d'azote, de méthane, d'éthane, de propane, de normal butane et

de normal pentane. Les constituants majoritaires sont l'azote et le méthane avec respectivement une teneur en mole de 30 % et 20 %. A la sortie du compresseur K1, le mélange réfrigérant est refroidi jusqu'à une température de 35 °C dans le condenseur C<sub>1</sub>, puis envoyé dans le ballon séparateur S<sub>3</sub> à l'issue  
5 duquel la fraction vapeur atteint par exemple 60 % en masse.

Cette fraction vapeur est ensuite partiellement condensée dans l'échangeur E<sub>2</sub>.

La fraction liquide provenant du séparateur S<sub>3</sub> est sous refroidie dans l'échangeur E<sub>2</sub> puis détendue jusqu'à une pression basse, par exemple, de 0.18  
10 MPa dans la vanne V<sub>3</sub> et mélangée à la fraction légère du réfrigérant provenant de l'échangeur E<sub>11</sub> par le conduit 14. En sortie de l'échangeur E<sub>2</sub>, le mélange réfrigérant, en phase vapeur, alimente par le conduit 11, le compresseur K<sub>1</sub> comportant des échangeurs de refroidissement intermédiaires C<sub>41</sub> et C<sub>42</sub>.

15 La fraction vapeur partiellement condensée dans l'échangeur E<sub>2</sub> est introduite par le conduit 4 dans le ballon S<sub>1</sub> pour obtenir une fraction plus légère vapeur pénétrant dans la turbine de détente T<sub>1</sub> par le conduit 5 et une fraction plus lourde liquide envoyée par le conduit 6 pour être sous refroidie dans l'échangeur E<sub>11</sub>. La température du ballon S<sub>1</sub> est, par exemple, de - 80 °C.  
20 La détente opérée dans la turbine T<sub>1</sub>, par exemple, jusqu'à 0.2 MPa permet de refroidir à -150 °C cette fraction vapeur qui contient alors 4 % mole de liquide. La fraction liquide plus lourde sous refroidie dans l'échangeur E<sub>11</sub> est détendue dans la vanne V<sub>1</sub>, puis mélangée à basse pression et à une température sensiblement égale à celle de la fraction vapeur provenant de la turbine T<sub>1</sub>. La  
25 température du mélange ainsi réalisé avant sa vaporisation à contre courant du gaz naturel dans l'échangeur E<sub>11</sub> permet de maintenir une approche thermique minimum de 2°C dans cet échangeur.

Les échanges de chaleur intervenant au cours des étapes de réfrigération  
30 sont de préférence effectués dans des échangeurs de chaleur opérant à contre-courant. Ces échangeurs de chaleur sont, par exemple, des échangeurs à passes multiples et sont, de préférence constitués par des échangeurs à plaques. Ces échangeurs à plaques peuvent être, par exemple, des échangeurs en aluminium brasé. Il est également possible d'utiliser des échangeurs en acier  
35 inoxydable dont les plaques sont soudées entre elles. Les canaux dans lesquels circulent les fluides participant à l'échange de chaleur peuvent être btenus par différents moyens en disposant entre les plaques des plaques intercalaires

ondulées, en utilisant des plaques formées, par exemple par explosion ou en utilisant des plaques raturées, par exemple par gravure chimique.

Il est également possible d'utiliser des échangeurs bobinés.

Différents types de compresseurs peuvent être utilisés pour comprimer le mélange réfrigérant. Le compresseur peut être par exemple de type centrifuge ou de type axial. Le mélange réfrigérant est de préférence comprimé en au moins deux étapes entre lesquelles est effectuée une étape de refroidissement par échange thermique avec le fluide extérieur de refroidissement, eau ou air, disponible. En augmentant le nombre d'étapes de refroidissement intermédiaires, il est possible de réduire la puissance de compression et d'améliorer les performances du cycle et le choix de ce nombre d'étapes doit être effectué en fonction d'une optimisation technico-économique.

La détente des fractions liquides sous-refroidies provenant de la condensation partielle du mélange peut être effectuée comme cela a été montré dans les exemples présentés précédemment à travers des vannes de détente. Il est également possible de détendre au moins une desdites fractions à travers une turbine en récupérant la puissance mécanique de détente. Dans le cas de l'exemple 1, chacune des vannes  $V_1$  et  $V_3$  peut être ainsi remplacée par une turbine.

De même, le gaz naturel à l'état liquide sous-refroidi sous pression peut être détendu, comme cela a été montré sur l'exemple 1, au moins en partie dans une turbine, jusqu'à une pression proche de la pression atmosphérique en produisant le gaz naturel liquéfié qui est exporté.

Dans tous les exemples de réalisation donnés ci-dessus, le mélange réfrigérant utilisé pour effectuer le cycle de liquéfaction d'un gaz naturel sous pression comporte des hydrocarbures dont le nombre d'atomes est, de préférence compris entre 1 et 5, tels que le méthane, l'éthane, le propane, le butane normal, l'isobutane, le pentane normal, l'isopentane. Il comprend, de préférence, une fraction d'azote inférieure à 10 % en fraction molaire.

De même, la température du mélange obtenu à partir des fractions liquide et vapeur détendues est inférieure à la température de bulle de la fraction liquide prise pour des conditions de pression sensiblement identiques.

Le sous refroidissement ou refroidissement complémentaire de la fraction liquide s'effectue de préférence jusqu'à une température sensiblement



voisine de la température obtenue par le mélange des deux fractions liquide et vapeur détendues, ce qui permet d'éviter notamment sa vaporisation à travers la vanne de détente et limiter ainsi les irréversibilités mécaniques et améliorer ainsi les performances du cycle de réfrigération.

5

Une partie de la fraction vapeur peut être refroidie et condensée, la fraction liquide ainsi obtenue étant détendue et mélangée avec les fractions M1 et M2 pour former le mélange à basse température.

10

Les variantes de réalisation relatives aux figures 4 à 11 peuvent avantageusement inclure des dispositifs de séparation tel que celui relatif à la figure 3, où les simples séparateurs gravitaires sont remplacés par des dispositifs de distillation permettant une séparation améliorée du mélange réfrigérant.

15

## REVENDICATIONS

5

1) Procédé de liquéfaction d'un gaz naturel sous pression comprenant au moins un cycle de réfrigération à l'aide d'un mélange de fluides réfrigérants au cours duquel on procède au moins aux étapes suivantes :

- 10 a) on condense au moins en partie ledit mélange réfrigérant en le comprimant et en le refroidissant à l'aide d'un fluide externe de refroidissement, pour obtenir au moins une fraction vapeur et une fraction liquide,
- b) on détend séparément au moins en partie chacune desdites fractions vapeur et liquide pour obtenir un fluide léger M1 composé en majorité d'une phase vapeur et un fluide lourd M2 composé en majorité d'une phase liquide,
- 15 c) on mélange au moins en partie les fluides M1 et M2 pour obtenir un mélange à basse température, et
- d) on liquéfie et on sous-refroidi le gaz naturel sous pression par échange thermique avec le mélange à basse température obtenu au cours de l'étape c).

- 20 2) Procédé de liquéfaction selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'au cours de l'étape (a) après condensation partielle, ledit mélange réfrigérant est envoyé dans une section de distillation, pour obtenir une fraction M1 enrichie en constituant(s) léger(s) et une fraction M2 enrichie en constituant(s) lourd(s).

- 25 3) Procédé de liquéfaction d'un gaz naturel selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on détend la fraction vapeur au cours de l'étape b) à l'aide d'une turbine et on récupère au moins une partie de l'énergie mécanique de détente.

- 30 4) Procédé de liquéfaction d'un gaz naturel selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le mélange réfrigérant issu de l'échange thermique avec le gaz naturel lors de l'étape d) est recyclé vers l'étape de compression a) du mélange réfrigérant.

- 35 5) Procédé de liquéfaction selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on effectue au moins une étape de refroidissement complémentaire du mélange M2 avant de le mélanger avec le mélange M1.

6) Procédé de liquéfaction selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on effectue au moins une étape de refroidissement complémentaire du mélange réfrigérant et/ou d'une fraction liquide et/ou d'une fraction vapeur issues de la condensation partielle de ce mélange et/ou du gaz naturel.

5

7) Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on utilise comme mélange réfrigérant un fluide comprenant de l'azote et des hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 1 et 5 et de préférence au moins 10 % d'azote en fraction molaire.

10

8) Procédé de liquéfaction d'un gaz naturel selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on utilise un mélange réfrigérant à une pression égale au moins à 200 kPa à l'aspiration d'un compresseur lors de l'étape a).

15

9) Procédé de liquéfaction d'un gaz naturel selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange M1 comporte moins de 10 % de fraction liquide en fraction molaire.

20

10) Procédé de liquéfaction selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gaz naturel comportant des hydrocarbures autres que le méthane et/ou de l'azote et/ou de l'hélium, on sépare au moins en partie lesdits constituants par vaporisation et/ou distillation.

25

11) Procédé de liquéfaction selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on détend le gaz naturel sous refroidi sous pression à l'état liquide au moins en partie dans une turbine jusqu'à une pression proche de la pression atmosphérique, en produisant le gaz naturel liquéfié qui est ensuite exporté.

30

12) Installation de refroidissement d'un fluide, notamment de liquéfaction d'un gaz naturel à l'aide d'un mélange réfrigérant, caractérisé en ce qu'elle comporte un premier dispositif de condensation du mélange réfrigérant comprenant au moins un compresseur ( $K_1$ ) et un condenseur ( $C_1$ ), un dispositif ( $S_1, D_{60}$ ) permettant de séparer la fraction vapeur et la fraction liquide issues du premier dispositif de condensation partielle, des dispositifs ( $T_1, T_{60}$ ) et ( $V_1, V_{61}$ ) permettant de détendre respectivement les fractions liquide et vapeur séparées et au moins un dispositif ( $E_1$ ), tel qu'un échangeur

35

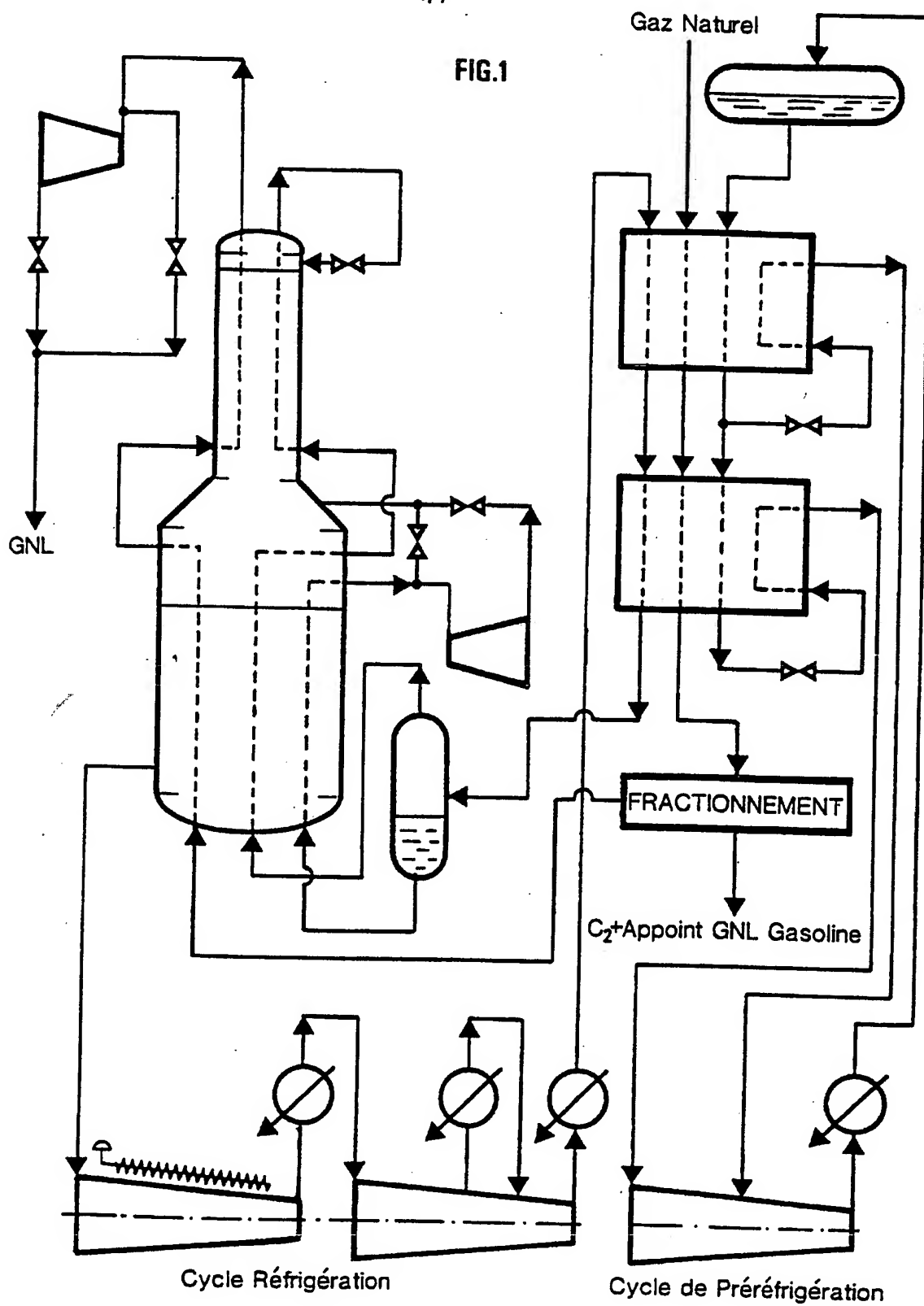
dans lequel le mélange des fractions liquide et vapeur détendues sont mises en contact thermique avec le fluide à refroidir.

5 13) Installation selon la revendication 12, caractérisée en ce que le dispositif de détente ( $T_1$ ) de la fraction vapeur et/ou le dispositif de détente ( $V_1$ ) est une turbine.

10 14) Installation selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisée en ce qu'il comporte un dispositif de refroidissement complémentaire des fractions liquide et/ou vapeur détendues, du gaz naturel ou du mélange réfrigérant.

1/7

FIG.1



2/7

FIG.2

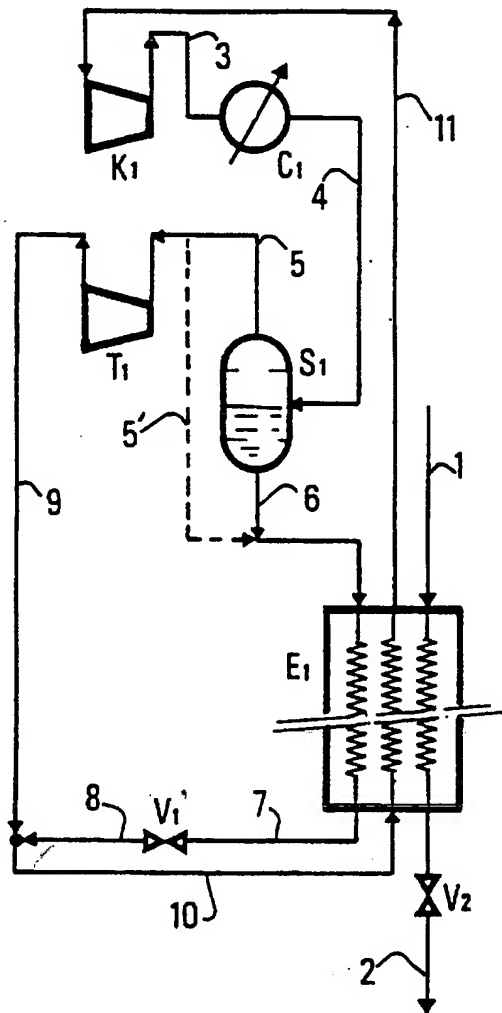


FIG.4

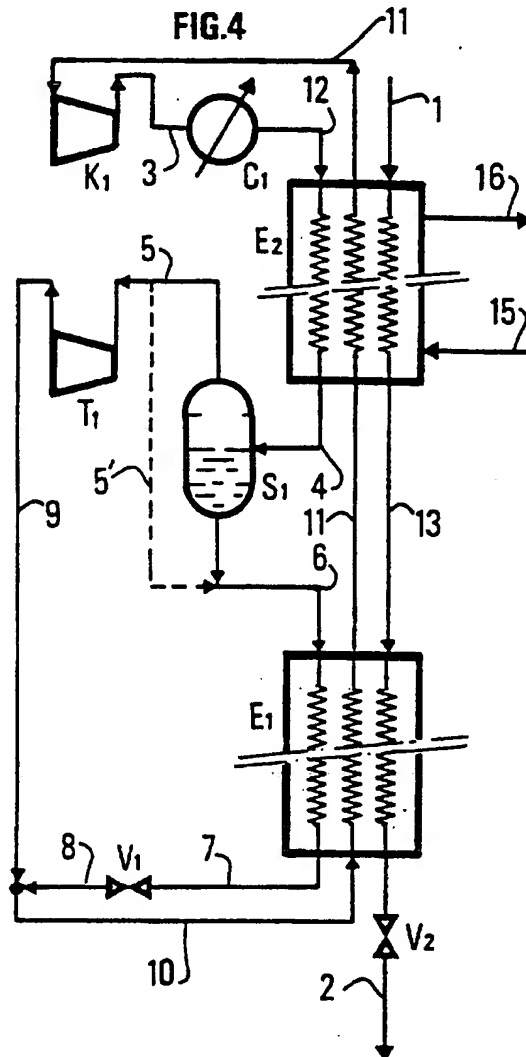
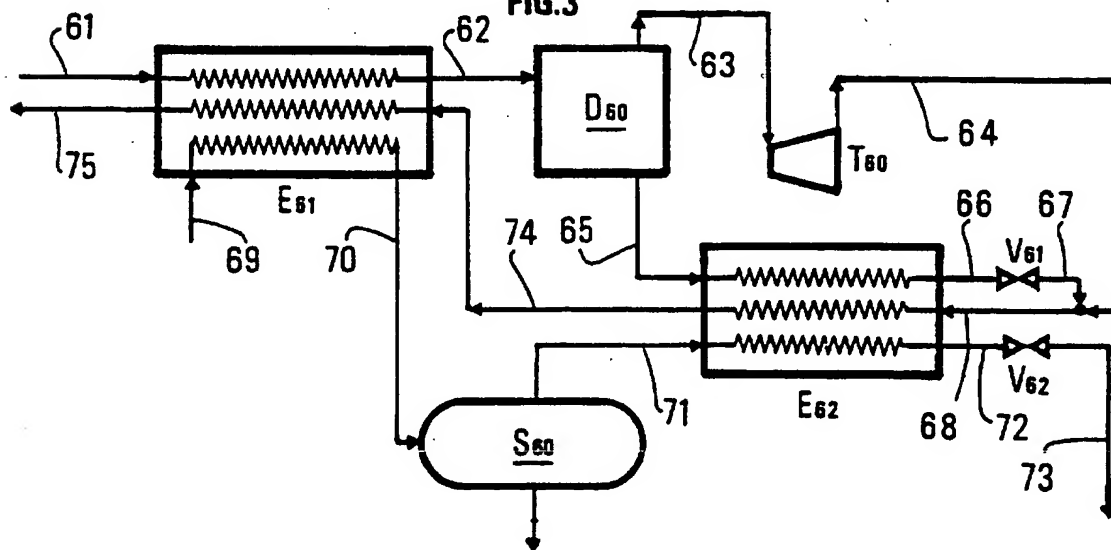


FIG.3



3/7  
FIG. 5

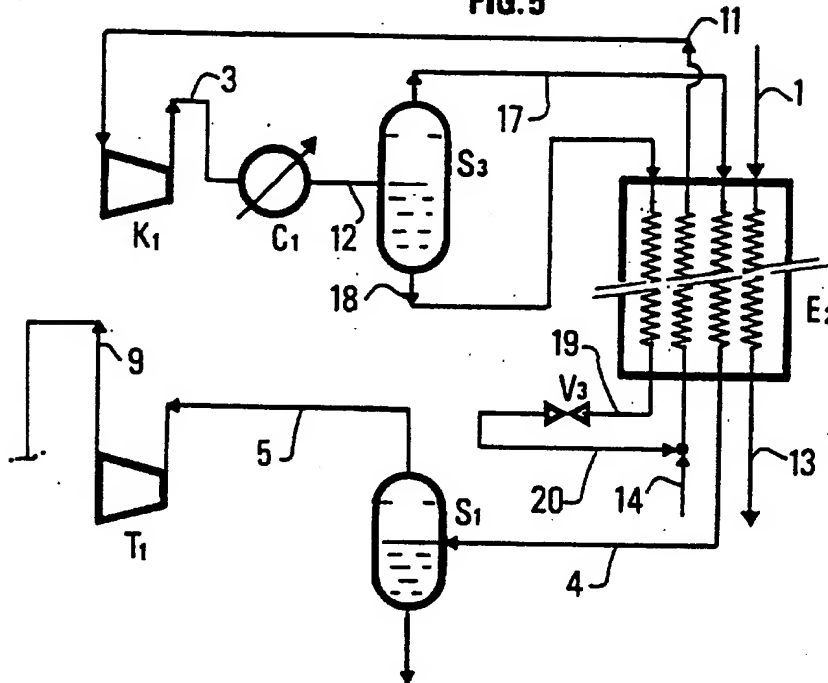
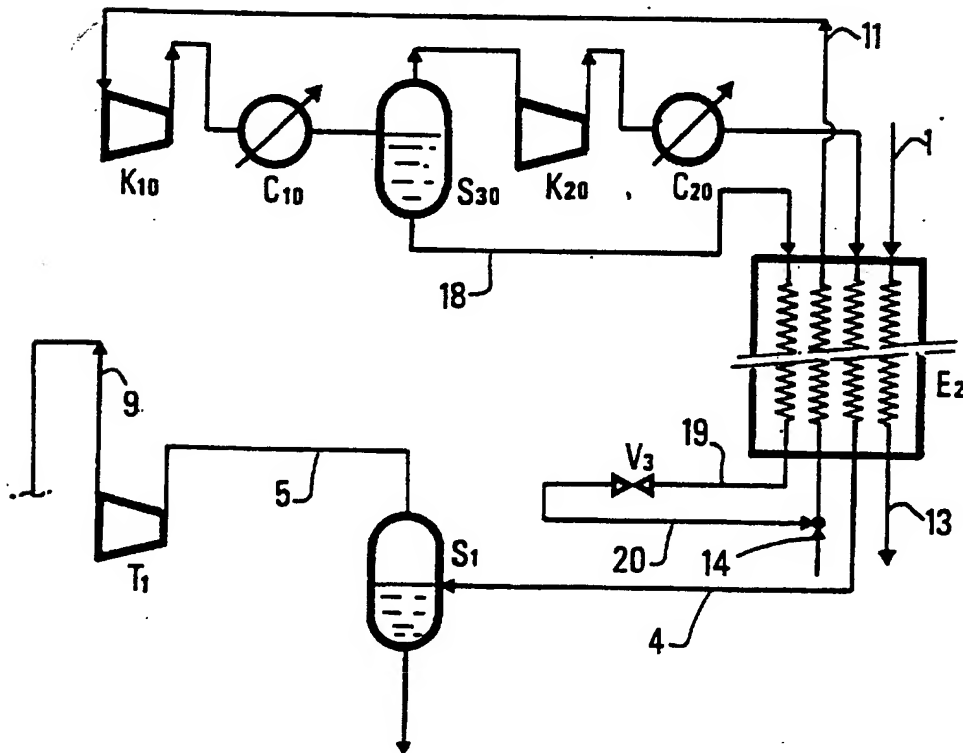


FIG. 6



4/7

FIG.7

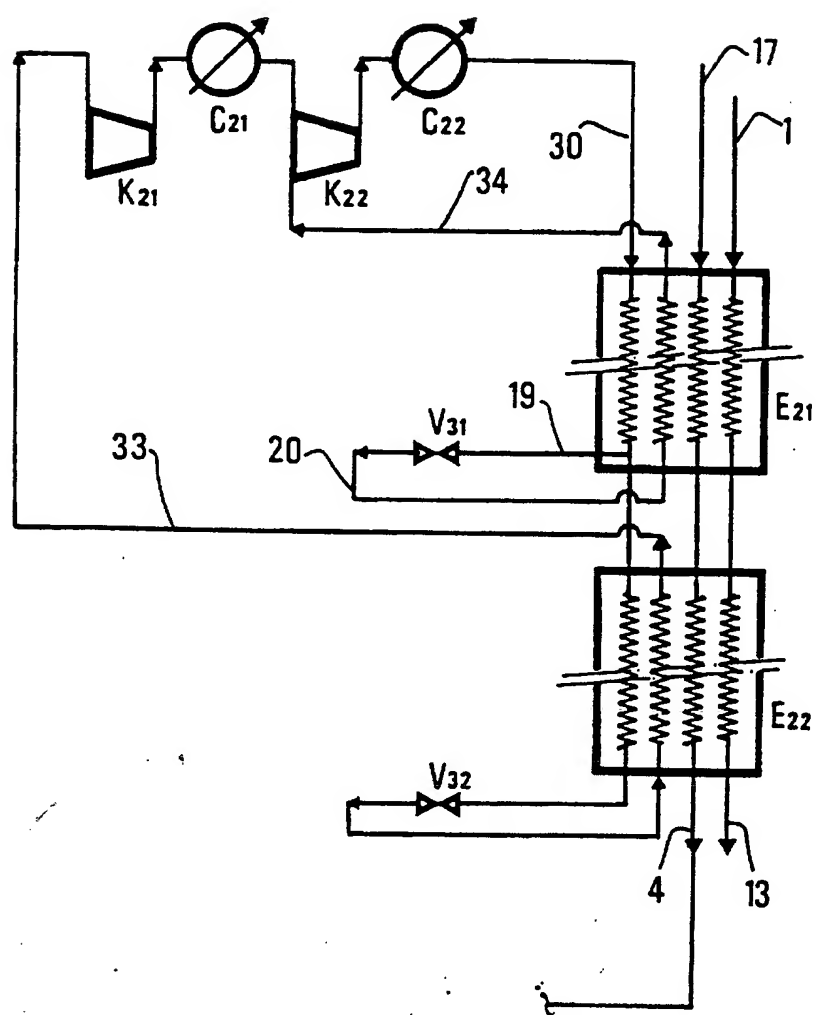




FIG.8

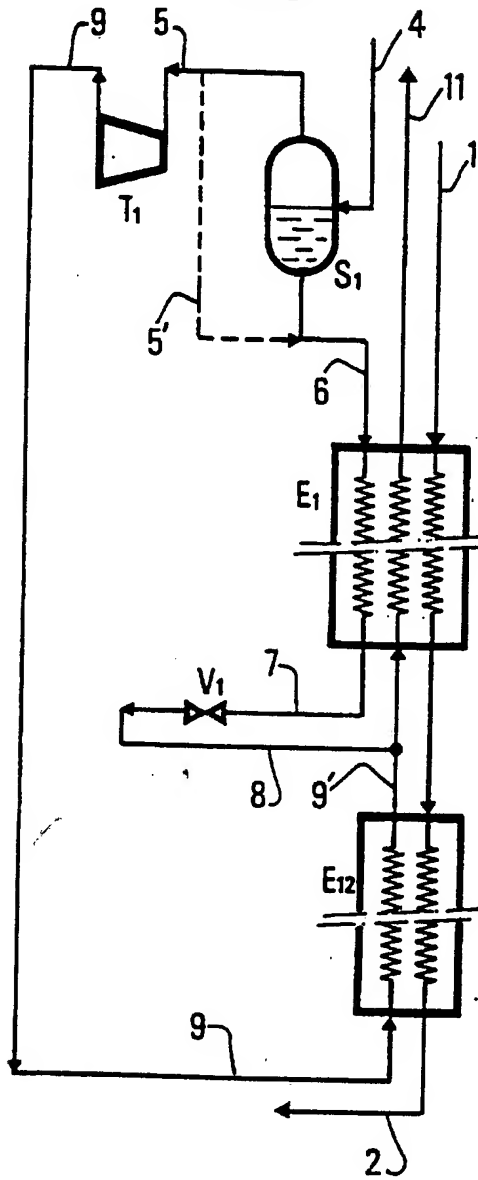


FIG.9

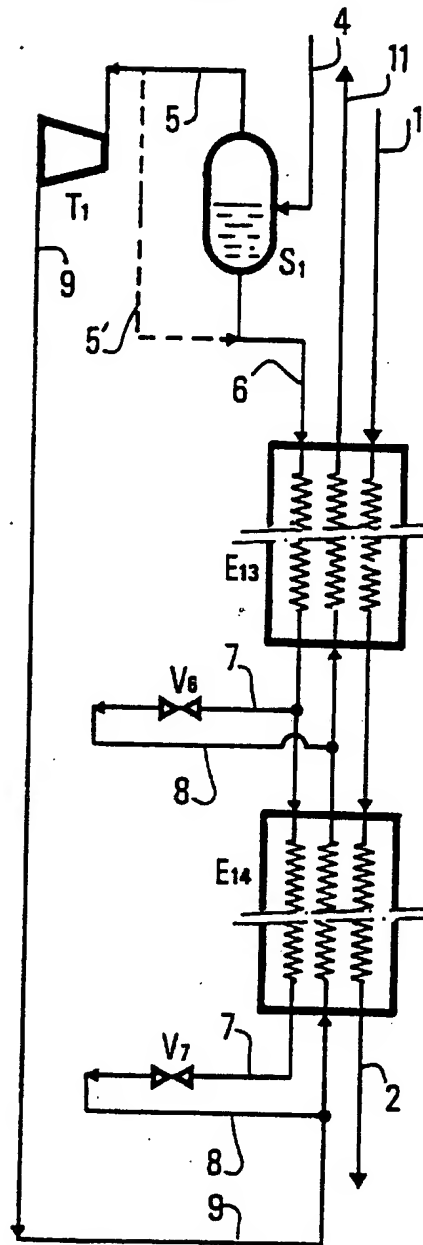
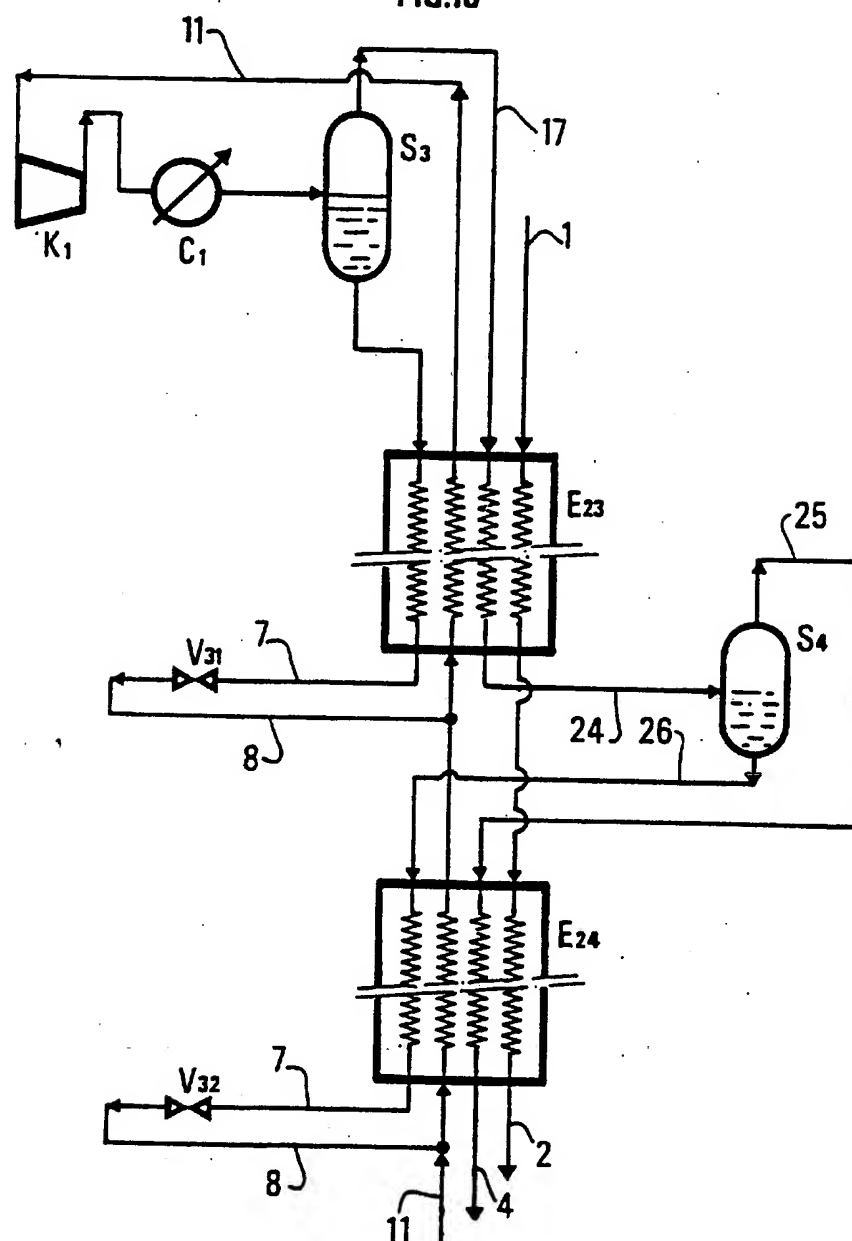
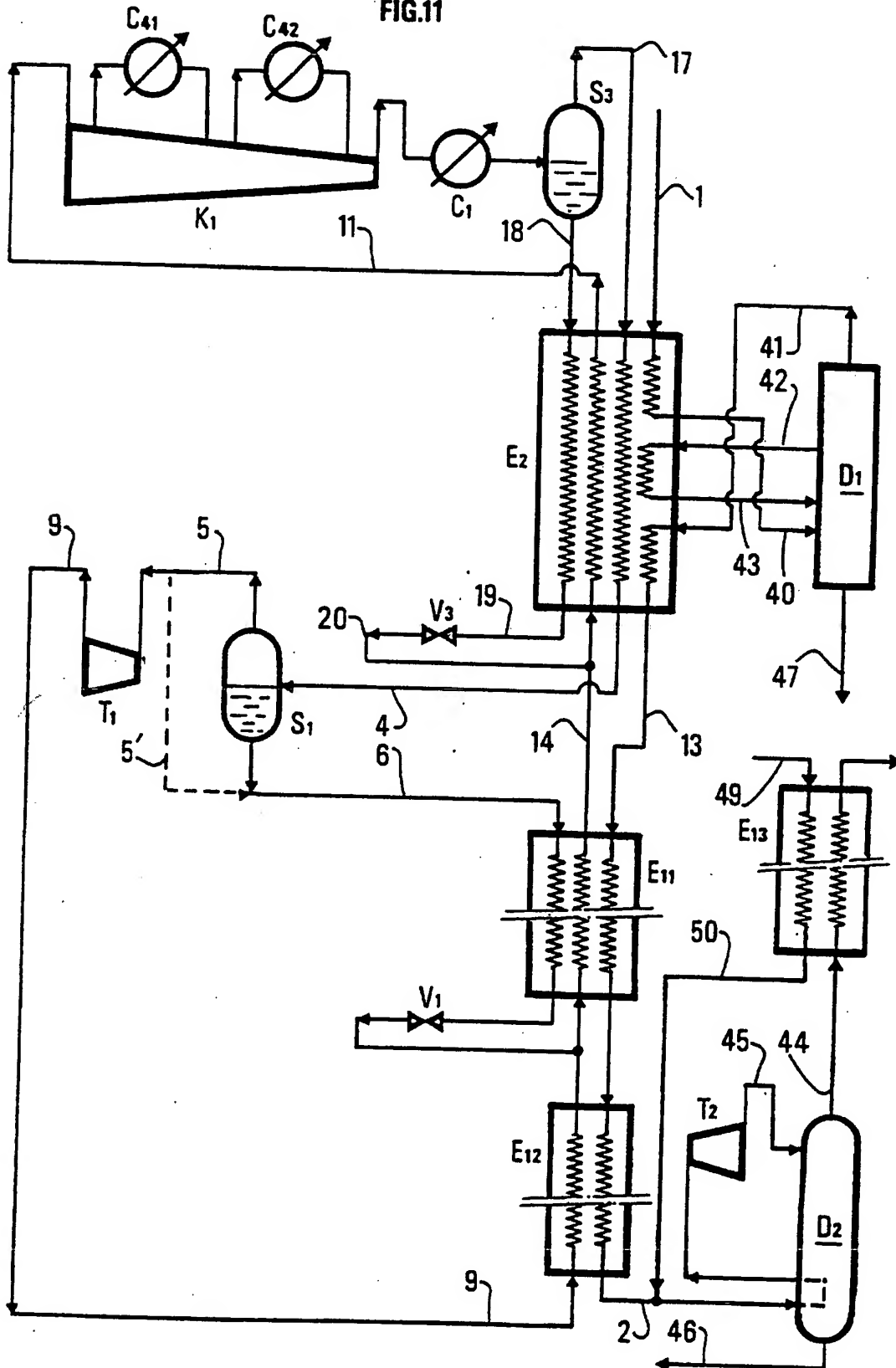


FIG.10



7/7  
FIG.11



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/FR 95/01281

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 6 F25J1/02 F25J3/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 6 F25J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE,A,20 49 181 (LIQUID GAS ANLAGEN UNION GMBH) 13 April 1972 see page 1, paragraph 1 see page 5, paragraph 1 - page 6, paragraph 2 see figures 1,2	1,12
A		3-6,13, 14
Y	US,A,3' 932 154 (CHICAGO BRIDGE & IRON COMPANY) 13 January 1976 * résumé * see figure see column 2, line 50 - column 1, line 32 see column 5, line 5 - column 6, line 21 see example	1,12
A		4

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 November 1995

Date of mailing of the international search report

01.12.1995

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Siem, T

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 95/01281

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP,A,0 117 793 (L'AIR LIQUIDE) 5 September 1984</p> <p>* résumé *</p> <p>see page 3, line 25 - page 4, line 9</p> <p>see figure 1</p> <p>-----</p>	<p>1,2,4,7, 8,12</p>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 95/01281

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2049181	13-04-72	NONE	
US-A-3932154	13-01-76	CA-A- 994229	03-08-76
EP-A-0117793	05-09-84	FR-A- 2540612	10-08-84
		AR-A- 231586	28-12-84
		CA-A- 1227124	22-09-87
		US-A- 4586942	06-05-86

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT/FR 95/01281

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 6 F25J1/02 F25J3/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 F25J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	DE,A,20 49 181 (LIQUID GAS ANLAGEN UNION GMBH) 13 Avril 1972 voir page 1, alinéa 1 voir page 5, alinéa 1 - page 6, alinéa 2 voir figures 1,2	1,12
A		3-6,13, 14
Y	US,A,3 932 154 (CHICAGO BRIDGE & IRON COMPANY) 13 Janvier 1976 * résumé * voir figure voir colonne 2, ligne 50 - colonne 1, ligne 32 voir colonne 5, ligne 5 - colonne 6, ligne 21 voir exemple	1,12
A		4

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 Novembre 1995

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01.12.1995

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Siem, T

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der Internationale No  
PCT/FR 95/01281

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>EP,A,0 117 793 (L'AIR LIQUIDE) 5 Septembre 1984</p> <p>* résumé *</p> <p>voir page 3, ligne 25 - page 4, ligne 9</p> <p>voir figure 1</p> <p>-----</p>	<p>1,2,4,7, 8,12</p>



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 95/01281

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE-A-2049181	13-04-72	AUCUN	
US-A-3932154	13-01-76	CA-A- 994229	03-08-76
EP-A-0117793	05-09-84	FR-A- 2540612	10-08-84
		AR-A- 231586	28-12-84
		CA-A- 1227124	22-09-87
		US-A- 4586942	06-05-86